

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-176317

(43) 公開日 平成7年(1995)7月14日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/10	9444-4K		
	4/88	K		
	8/02	E 9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-320268

(22) 出願日 平成5年(1993)12月20日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 金子 実

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 齋藤 俊彦

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

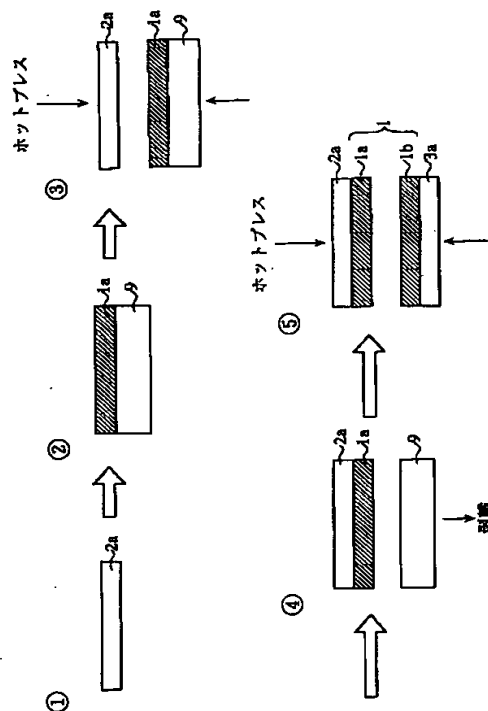
(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

【構成】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成する第3ステップと、前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体から基板を剥離する第4ステップと、を有することを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、
基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、
前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第3ステップと、
前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第4ステップと、
を有することを特徴とする電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項2】 基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第1ステップと、
前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を塗布して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第2ステップと、
前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第3ステップと、
を有することを特徴とする電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の方法にて製造した電極／イオン交換薄膜接合体を一對用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の電極反応に使用できる電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は高分子電解質膜（即ち、イオン交換膜）の両面に正極と負極とが配された構造である。従来、イオン交換膜上への電極（電極触媒層）の形成方法としては以下の2つの方法が知られている。

① 電極触媒粒子（白金や白金合金等の活性触媒金属粒子、或いはカーボンブラック等の触媒担体に前記活性触媒金属粒子を担持させたもの）と、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子と、イオン交換体とを混合し、この混合物をイオン交換膜上に塗布又は吹き付けた後、 $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ の圧力でホットプレスを行なう方法。

② 前記電極触媒粒子とPTFE粒子とイオン交換体との混合物を圧延ローラ等によってシート化し、この電極触媒層シートをイオン交換膜上に $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ の圧力でホットプレスを行ない接合する方法。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記①のように電極触媒粒子の混合物をイオン交換膜上に直接塗布した後ホットプレスを行なったり、或いは上記②のように電極触媒層シートとイオン交換膜とをホットプレスする場合には、イオン交換膜の機械的強度の制約により通常 $120 \mu\text{m}$ から $300 \mu\text{m}$ 程度の膜厚の厚いイオン交換膜を使用せざるを得なかった。その結果、イオン伝導度が大きくなるため、内部抵抗が増大するという問題があった。特に高電流密度型の固体高分子型燃料電池の場合、イオン伝導度の増大に起因するIR損失（電池電圧の低下）が大きな問題であった。また、イオン交換膜と電極との界面の接触抵抗もその低減が困難であった。

【0004】 加えて、イオン交換膜は含水量の増加に伴って膨潤するので、イオン交換膜の膜厚が厚くなるとその寸法変化が大きくなるので、電極の寸法安定性が低下すると共に、イオン交換膜への水分の安定供給が困難になる等の問題もあった。本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を目的を達成するため、本発明の電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法は、少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第3ステップと、前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第4ステップとを有することを特徴とする。

【0006】 また、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第1ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を塗布して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第2ステップと、前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第3ステップとを有することを特徴とする。

【0007】 更に、本発明の電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法は、前記いずれかの方法にて製造した電極／イオン交換薄膜接合体を一對用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする。

【0008】

【作用】 上記方法の如く、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成した後、この基板上に形成された薄膜と電極とを接合すれば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介在され直接外側に露出することがないので、従来のよう

に、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少なくなるので、水分を安定して供給することもできる。

【0009】

【実施例】

【実施例】図1は本発明方法にて製造した固体高分子型燃料電池の概略断面図であり、イオン交換膜1を介してアノード2とカソード3とを配したセル4を、アノードガス通路5を形成したセパレータ7及びカソードガス通路6を形成したセパレータ8で挟持した構造であり、前記イオン交換膜1（膜厚：20 μ m程度）はアノード2側のイオン交換薄膜1a（膜厚：10 μ m程度）と、カソード3側のイオン交換薄膜1b（膜厚：10 μ m程度）との一体成型体で構成されている。前記アノード2は電極触媒層2aと電極基材2bとから構成され、前記カソード3は電極触媒層3aと電極基材3bとから構成されている。

【0010】以下、上記構成の固体高分子型燃料電池の製造方法について、図2及び図3の工程図を用いて具体的に説明する。

（製造例1）先ず、製造例1について図2を用いて説明する。

① 第1工程（電極触媒層シートの製造）

触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アンモニウム（ NH_4HCO_3 ）を混合し、前記混合物に対して炭酸水素アンモニウムの含有量が80wt%となるように調整した。その後、前記混合物と分散媒（有機系溶媒）としてのケロシンとを混合した後、0.5 mg/cm^2 - Ptとなるように圧延ローラを用いてシート化し、100℃で24時間乾燥させることにより炭酸水素アンモニウムを完全に除去した。続いて、このシートをイオン交換体としての5wt%ナフィオン溶液（アルドリッチケミカル社製）中に浸漬してシート中に3 mg/cm^2 のイオン交換体を含浸させた後、真空乾燥することにより電極触媒層シート2aを製造した。

② 第2工程（基板上へのイオン交換薄膜の形成）

先ず、テフロンシート基板9を用意し、該基板9上に5wt%ナフィオン溶液を滴下して薄く広げた後、80℃で乾燥させることによりイオン交換体の薄膜（膜厚：10 μ m程度）1aを作成した。尚、イオン交換薄膜1aの膜厚は、滴下するナフィオン溶液の量をコントロールすることにより所望の膜厚に容易に調製することが可能である。

③ 第3工程（基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

前記第2工程で製造したイオン交換薄膜1a上に前記第1工程で製造した電極触媒層シート2aを載せ、200 kg/cm^2 、180℃でホットプレスを行い、基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。

④ 第4工程（イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

前記第3工程で作成した基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。

⑤ 第5工程（電極触媒層シート／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

先ず、前記第1～第4工程に準じて対極側の電極触媒層シート3aとイオン交換薄膜1bとの接合体を製造し、一对の電極触媒層シート／イオン交換薄膜接合体を用意する。次に、各接合体のイオン交換薄膜1a・1b同士が互いに接触するように重ね合わせた後、200 kg/cm^2 、200℃でホットプレスを行い、電極触媒層シート／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜1の膜厚は20 μ m程度である。

【0011】このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、（A）電池と称する。

（製造例2）製造例2について図3を用いて説明する。

① 第1工程（基板上へのイオン交換薄膜の形成）

前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板9上にイオン交換薄膜（膜厚：10 μ m程度）1aを形成した。

② 第2工程（イオン交換薄膜上への電極触媒層の形成）

先ず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。続いて、この混合物にイオン交換体としての5wt%ナフィオン溶液（アルドリッチケミカル社製）の量が10wt%となるように添加した。その後、この混合物を前記イオン交換薄膜上に0.5 mg/cm^2 - Ptとなるように塗布し、80℃で乾燥させ、イオン交換薄膜1b上に電極触媒層2aを形成した。

③ 第3工程（イオン交換薄膜／電極触媒層接合体の製造）

前記製造例1の第4工程に準じて基板／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜／電極触媒層接合体を製造した。

④ 第4工程（電極触媒層／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体の製造）

先ず、前記第1～第3工程に準じて対極側の電極触媒層

／イオン交換薄膜接合体を製造し、一対の電極触媒層3aとイオン交換薄膜1bとの接合体を用意し、以下前記製造例1の第5工程に準じて各接合体のイオン交換薄膜1a・1b同士が互いに接触するように重ね合わせた後、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 200°C でホットプレスを行い、電極触媒層／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜1の膜厚は $20\mu\text{m}$ 程度である。

【0012】このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(B)電池と称する。

(製造例3) 先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板にイオン交換薄膜(膜厚： $20\mu\text{m}$ 程度)を形成した。次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、この混合物に $10\text{wt}\%$ イソプロピルアルコールを混合し、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパー上に $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ －Ptとなるように塗布し、 350°C 、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。

【0013】その後、前記イオン交換薄膜と、前記電極との接合面に $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液を塗布し、イオン交換薄膜と電極とが接触するように重ね合わせ、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 180°C で低圧ホットプレスを行ないイオン交換薄膜の片面に電極を接合した。次に、テフロンシート基板を前記接合体から剥離した後、イオン交換薄膜の片方の面にも同様の方法で電極を接合して電池を作成した。

(製造例4) 先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板にイオン交換薄膜(膜厚： $20\mu\text{m}$ 程度)を形成した。

【0014】次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、この混合物に $10\text{wt}\%$ イソプロピルアルコールを混合し、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ －Ptとなるように圧延ローラによりシート化した。その後、該シートと、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパーとをプレスした後、 350°C 、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。以下、製造例3の方法に準じて電池を作成した。

【比較例】先ず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、PTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アン

モニウムを混合し、前記混合物に対して炭酸水素アンモニウムの含有量が $80\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、圧延ローラによりシート化した後、イオン交換体としての $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液(アルドリッチケミカル社製)を混合することにより、 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ のイオン交換体を添加した。しかる後、前記混合物と分散媒(有機系溶媒)としてのケロシンとを混合した後、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ －Ptとなるように圧延ローラを用いてシート化した。続いて、これを 100°C で24時間乾燥させて造孔剤としての炭酸水素アンモニウムを完全に除去することにより、電極触媒層シートを製造した。

【0015】次に、上記方法にて製造した電極触媒層シートを、イオン交換膜としてのナフィオン(デュポン社製、膜厚： $160\mu\text{m}$ 程度)の両面に $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 125°C でホットプレスを行うことにより接合して電池を作成した。このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(X)電池と称する。

〔実験〕上記本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とを用いて、それぞれの電池特性(電流密度と電池電圧との関係)について調べたので、その結果を図4に示す。

【0016】図4から明らかなように、本発明の(A)電池は比較例の(X)電池に比べて、電池特性がはるかに向上していることが認められる。これは、本発明の

(A)電池ではイオン交換膜の膜厚が $20\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、比較例の(X)電池のそれは $160\mu\text{m}$ 程度であることから、イオン交換膜の膜厚を $1/8$ 程度に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するためであると思われる。また、図示しないが、本発明の

(B)電池においても(A)電池と略同等の結果を得ることも確認された。

〔その他の事項〕上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約 1000°C の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。

【0017】

【発明の効果】以上の本発明方法の如く、基板にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成した後、この基板に形成された薄膜と電極とを接合すれば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介在され直接外側に露出することがないので、従来のように、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少

なくなるので、水分を安定して供給することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る方法にて製造した固体高分子型燃料電池の概略断面図である。

【図2】 本発明の一実施例に係る電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

【図3】 本発明の一実施例に係る電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

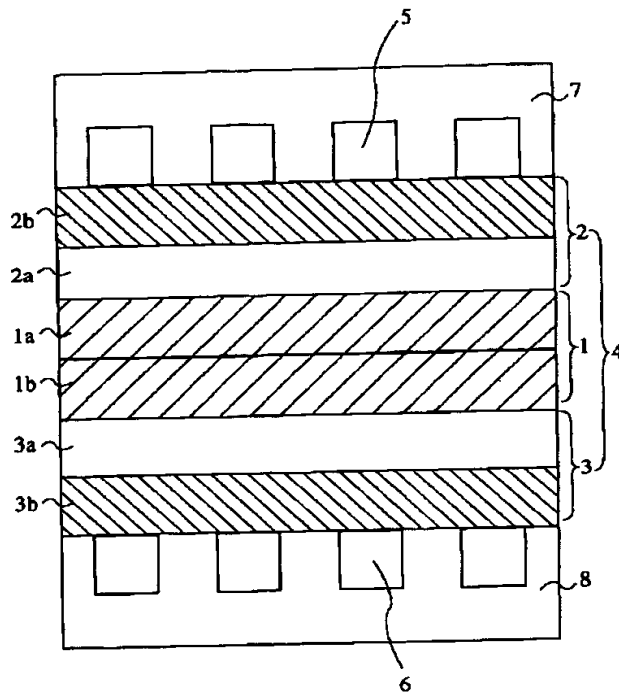
【図4】 本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とに

おける、電池特性（電流密度と電池電圧との関係）を示すグラフである。

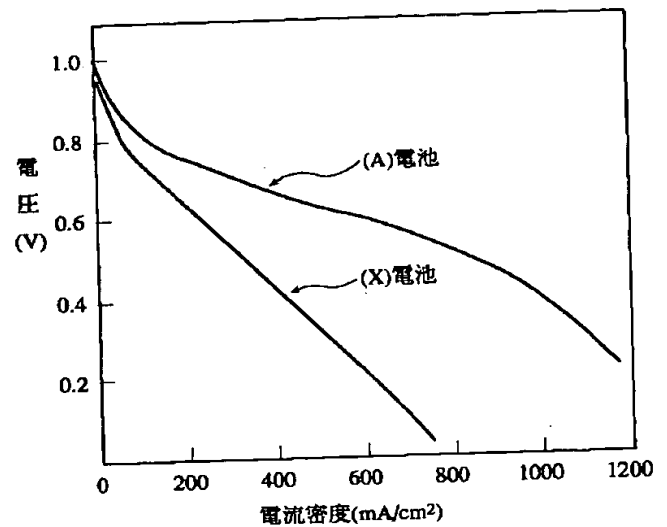
【符号の説明】

- | | |
|---------|------------------|
| 1 | イオン交換膜 |
| 1 a・1 b | イオン交換薄膜 |
| 2・3 | 電極 |
| 2 a・3 a | 電極触媒層 |
| 4 | 電極／イオン交換薄膜／電極接合体 |

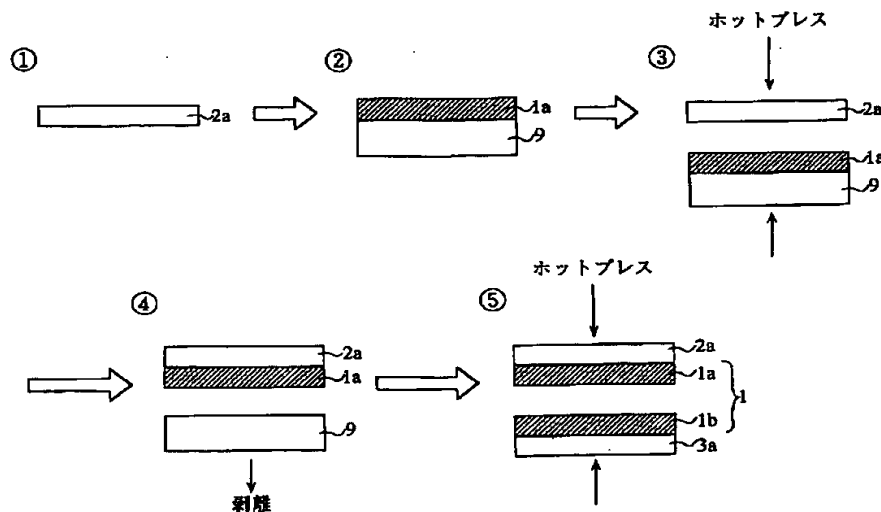
【図1】



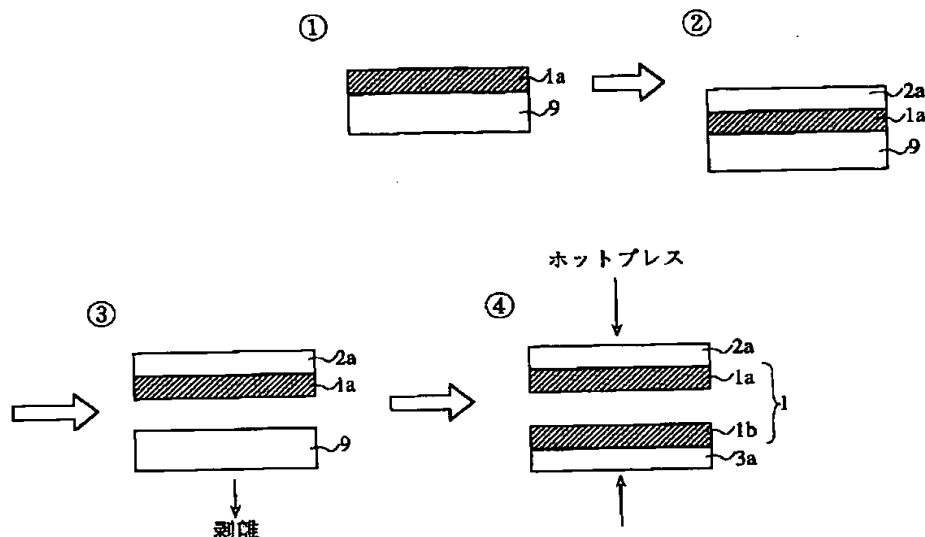
【図4】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成7年1月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】図4から明らかなように、本発明の（A）電池は比較例の（X）電池に比べて、電池特性がはるかに向上していることが認められる。これは、本発明の

（A）電池ではイオン交換膜の膜厚が $20\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、比較例の（X）電池のそれは $160\mu\text{m}$ 程度であることから、イオン交換膜の膜厚を $1/8$ 程度

に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するためであると思われる。また、図示しないが、本発明の（B）電池においても（A）電池と略同等の結果を得ることも確認された。

【その他の事項】上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約 100°C の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。